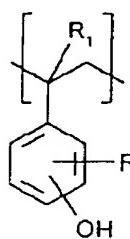


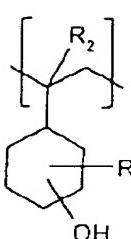
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式I及びII:

【化1】

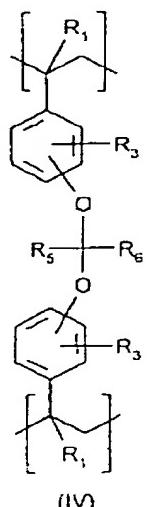


(I)

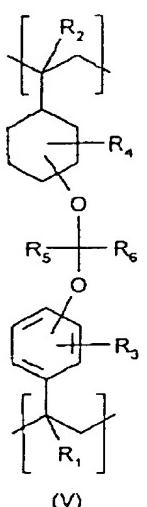


(II)

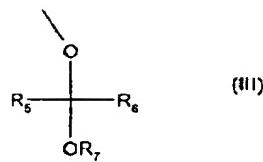
(式中R₁及びR₂は、互いに独立して水素、メチル又はハロゲンであり、R₃及びR₄は、互いに独立して水素、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシ又はハロゲンである)の構造繰り返し単位よりなり、この式I及びIIの構造単位中ヒドロキシル基の5～90%は、式III:



(IV)



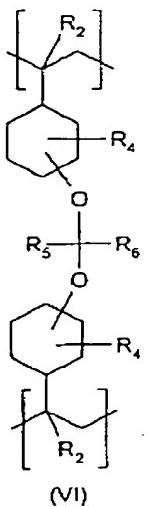
(V)



(III)

(R₅はC₁～C₆アルキルであり、R₆は水素又はC₁～C₆アルキルであり、R₇はC₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₀シクロアルキル、C₅～C₁₄アリール又はC₆～C₃₀アルキルである)の保護基によって置換され、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアラルキル基は、置換されていないか又は1つもしくはそれ以上のヒドロキシル基、ニトロ基又はハロゲン原子によって置換されていることが可能であり、ポリマー鎖は式IV、V又はVI:

【化3】

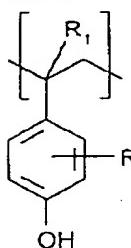


(VI)

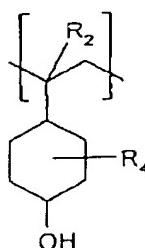
(式中R₁～R₆は上に定義された通りである)の構造単位よりなる5000～1000000の平均分子量M_w（重量平均）（ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定）を有するポリマー。

【請求項2】 式Ia及びIIa:

【化4】



(Ia)



(IIa)

(式中R₁、R₂、R₃及びR₄は、請求項1中定義された通りである)の構造繰り返し単位よりなる請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 R₁及びR₂が水素である請求項1記載のポリマー。【請求項4】 R₃及びR₄が水素である請求項1記載のポリマー。【請求項5】 R₆が水素であり、R₆がメチル又はエチルである請求項1記載のポリマー。【請求項6】 R₇がメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、第三級ブチル、又はシクロヘキシルである請求項1記載のポリマー。【請求項7】 R₇がエチル、第三級ブチル又はシクロヘキシルである請求項1記載のポリマー。

【請求項8】 式I及びIIの構造単位においてヒドロキシル基の7～65%が式IIIの保護基によって置換されている請求項1記載のポリマー。

【請求項9】 成分(A)及び(B)の全量を基にして、(A) 請求項1記載のポリマー80.0～99.9重量%及び(B) 化学作用放射線の作用下酸を生成する物質0.1～20.0重量%よりなる放射線感受性組成物。

【請求項10】 成分(A)及び(B)ならびに成分(C)として有機溶剤を含有する請求項9記載の放射線感受性組成物。

50 【請求項11】 成分(A)及び(B)のみならず成分

(D) として脂肪族又は芳香族アミンよりもなる請求項9記載の放射線感受性組成物。

【請求項12】 成分(B)としてジスルホン化合物よりなる請求項9記載の放射線感受性組成物。

【請求項13】 (I) 請求項9記載の放射線感受性組成物で基材を被覆し、(II) 被覆された基材をあらかじめ定められたパターンで化学作用放射線に露光し、そして(III) 現像剤で露光された基材を現像してポジ型レジストを得ることによるポジ画像の製法。

【請求項14】 印刷プレート、印刷回路又は集積回路を得るためにポジ型レジストとして請求項9記載の放射線感受性組成物の使用。

【請求項15】 請求項9記載の放射線感受性組成物を使用して得られた印刷プレート、印刷回路又は集積回路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スチレン誘導体及びヒドロキシル基、酸不安定アセタール及びケタール側基、並びに酸不安定架橋を含むビニルシクロヘキサン誘導体を基にした橋かけポリマーに、これらのポリマーを含む放射線感受性組成物に、これらの組成物を使用する画像の作成法に、そしてポジレジストとして組成物の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 高度集積回路の生産は、現在 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 未満の幅を有する構造物が像様に基材に移す性能を要求する。例えばローキノンジアジド／ノボラック系の、解像力は、 365 nm の波長（像様露光のために使用される）において物理的に可能な限界に達している。この理由から、深部UV領域（DUV領域、deep, ultra violet : $200\sim300\text{ nm}$ ）中短い波長において作業するフォトレジストに興味が増大している。ノボラックは、この領域において非常に強く吸収するので、約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の通常の層の厚さ上均一な露光は不可能である。必要な光学的透明性を確実にするために、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)又はその誘導体がDUV領域中作業するフォトレジストのためのバインダー樹脂として一般に使用される。

【0003】 一般に知られるように、放射線感受性が増大した系は、そのアルカリ可溶化基、例えばヒドロキシル基が酸不安定保護基によって閉鎖されているアルカリ可溶性バインダー樹脂となり、このようにしてバインダー樹脂を実質的にアルカリ中不溶性にする。次に露光は、適当な波長において吸収する酸フォトジェネレーターの一次反応を開始し、との二次反応において、保護基の排除を招來し、このようにして可溶化基の再形成を招來する強酸を生成する。

【0004】 挙げることができる上記の系の例は、そのフェノール基が、例えば、第三級ブチロキシカルボニル

オキシ(TBOC)又はテトラヒドロピラニル(THP)基によって保護されているポリ(p-ヒドロキシスチレン)である。上記バインダー実質的にを含むフォトレジストは知られている（例えば：M. J. Bowden 及び S. R. Turner (編)「ポリマーの電子及び光応用」、ACS Series 218, Washington 1988；及び N. Hayashi ら、Polymer 33, 1583 (1992) 参照）が、ケイ素に対する接着に関する不利点を有する。

【0005】 更に、これらの化学的に強化されたポジレジストは、一次反応ととの二次反応との間の処理間隔では極めて敏感である。延長された間隔（後露光遅延）は、敏感な系においてはわずか数分後決定的になるが、その結果かなりの表面阻害が生じ、T形の変性プロファイルとなる (S. A. MacDonald ら、SPIE 1466 卷、Advances in Resist Technology and Processing VIII (1991) 2~7)。

【0006】 そのフェノール性ヒドロキシル基が一部分のみ酸開裂性保護基によって置換されているバインダー樹脂をレジスト处方物中使用することによってその接着、再現性及び解像を改善する試みがなされている。上記試みの一例は、EP-A 447,868 であり、フェノール性樹脂が一部分テトラヒドロピラニル基によって保護されている放射線感受性混合物を提案している。

【0007】 EP-A 520,642 は、アセタール又はケタール基によって一部分保護されているポリ(ヒドロキシスチレン)ポリマーを提案し、このポリマーは同様に上記の不利点に妨げられていないといわれる。しかし、遊離フェノール性モノマー単位を有するコポリマーは、熱安定性の喪失が増大することが知られている。熱誘起分解(自己触媒分解)は、弱酸性のフェノール性ヒドロキシル基の触媒効果から生じる部分脱保護に帰することができる。今まで知られているレジストの場合、特に高度酸不安定保護基、例えばアセタール及びケタール保護基の場合、この問題は、十分に解決されていない。しかし、これらの保護基は、酸不安定性が小さい保護基、例えば第三級ブチロキシカルボニルオキシ(TBOC)基または第三級ブチルエステル保護基より相対的に長い露光と露光後ペークとの間の間隔(そしてこのようにして大きい処理範囲)を許容するので、好ましいのは正にこれらの保護基である。

【0008】 US-A 5,258,257 は、酸フォトジェネレーター及びヒドロキシル基の 50% 以下が酸開裂性保護基によって閉鎖されている部分水素添加ポリ(ヒドロキシスチレン)よりなるフォトレジストを開示している。これらのフォトレジストは、DUV領域において高い透明性を有し、垂直に近い縁をもつ高解像レリーフ構造を与えるといわれる；しかし露光後遅延時間安定性は不適当である。得られたレリーフ構造の熱流れ抵抗のために重要な因子は、バインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)のレベルである。保護基の含量が増大する

に従って、 T_g 、その結果レジスト構造物の流れ抵抗の低下がある。しかし、十分に高い流れ抵抗（得られたレジスト構造物の寸法安定性）は、リトグラフ処理に従う半導体基材（TiN、SiO₂、Al等）上のプラズマーケミカル構造移転（エッチング処理）の場合基本的に重要である。

【0009】

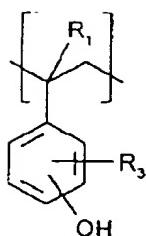
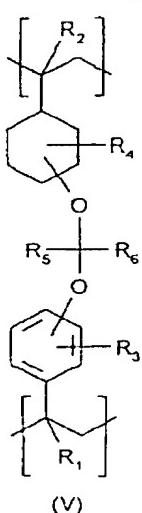
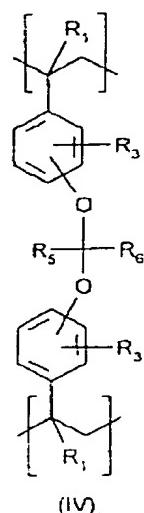
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規なポリマー、及び特にレジスト構造物の生産のための、それから得られるポジ型、高活性、放射線感受性系を開発することである。このポリマーは、上記の不利点を有さない；換言すると、それらは、特に良好な接着及び処理安定性を有し、UV放射線、電子ビーム及びX線に感受性であるべきであり、その高い光学的透明性のためにDUV領域において使用するのに特に適すべきである。それらは又、良好な熱安定性及び露光非露光区域の間に高いコントラストを有するべきでありまた高解像を与えるべきである。

【0010】

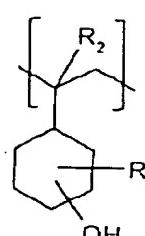
【課題を解決するための手段】驚くべきことに、スチレン誘導体及びヒドロキシル基及び酸不安定アセタール及びケタール側基を含むビニルシクロヘキサン誘導体を基にした部分橋かけポリマーよりなる放射線感受性混合物は、上述した不利点を有さず、特に高い光学的透明性、極めて良好な処理安定性及び露光非露光区域の間の高いレベルのコントラストによって優れている。

【0011】本発明は、式I及びII：

【化5】



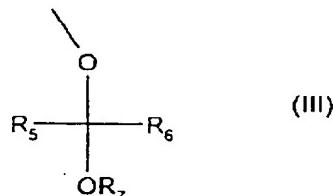
(I)



(II)

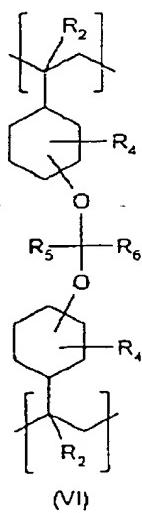
(式中R₁及びR₂は、互いに独立して水素、メチル又はハロゲンであり、R₃及びR₄は、互いに独立して水素、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシ又はハロゲンである)の構造繰り返し単位よりなり、この式I及びIIの構造単位中ヒドロキシル基の5～90%は、式III：

【化6】

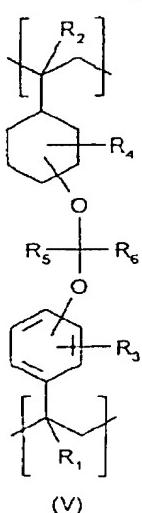


(R₅はC₁～C₆アルキルであり、R₆は水素又はC₁～C₆アルキルであり、R₇はC₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₀シクロアルキル、C₅～C₁₄アリール又はC₆～C₃₀アラルキルである)の保護基によって置換され、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアラルキル基は、置換されていないか又は1つもしくはそれ以上のヒドロキシル基、ニトロ基又はハロゲン原子によって置換されていることが可能であり、ポリマー鎖は式IV、V又はVI：

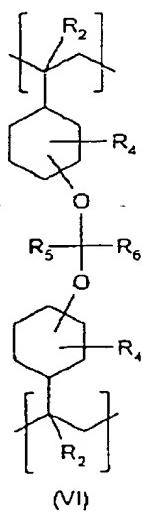
【化7】



(IV)



(V)



(VI)

(式中R₁～R₆は上に定義された通りである)の構造単位よりなる5000～1000000の平均分子量M_w（重量平均）（ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定）を有するポリマーに関する。

【0012】アルキル基置換分R₅～R₇は、直線又は枝分かれであることができる。例は、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、第二級ブチ

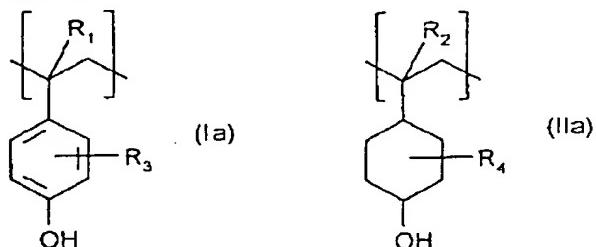
ル、イソブチル、第三級ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、イソペンチル、n-ヘキシル及びイソヘキシルである。アルコキシ置換分の例は、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ及び第三級ブトキシである。

【0013】ハロゲン原子置換分R₁～R₄は、好ましく50は塩素、フッ素又は臭素、特に塩素である。シクロアル

キル基R₂は、例えばシクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル及びシクロオクチルである。アリール基の例は、フェニル、トリル、メシチル、ナフチル及びアンスリルである。好ましいアラルキル基はベンジルおよびフェニルエチルである。

【0014】本発明による好ましいポリマーは、式Ia及びIIa：

【化 8】



(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、上に定義された通りである) の構造繰り返し単位よりなるものである。式 I 及び IIにおいて、 R_1 及び R_2 及び R_3 及び R_4 は、好ましくは水素である。

式IIIの好ましい保護基は、R₆が水素であり、R₆がメチル又はエチルであるものである。

【0015】他の式IIIの好ましい保護基は、R₇がメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三級ブチル又はシクロヘキシリであるものである。式IIIの特に好ましい保護基は、R₇がエチル、第三級ブチル又はシクロヘキシリであるものである。

【0016】本発明による好ましいポリマーは、フェノール性ヒドロキシル基の7～65%、特に10～50%が式IIIの保護基によって置換されている式I及びIIの構造繰り返し単位よりなるものである。本発明によるポリマーにおいて芳香族対シクロ脂肪族構造物の比は、広い範囲内で変わることができる。本発明によるポリマーは、全構造単位を基にして、好ましくは1～40%、特に2～15%の式IIの構造単位、及び60～99%、特に85～98%の式Iの構造単位を含有する。

【0017】本発明によるポリマーは、好ましくは6,000~500,000、特に好ましくは8,000~200,000、そして特に10,000~150,000

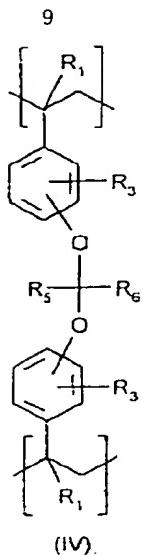
の分子量M_wを有する。本発明によるポリマーは、既知の方法によって、例えば、ビニルエーテル化合物又はイソプロペニルエーテル化合物と、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、第三級ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、2-メトキシプロペン等と式I及びIIの構造繰り返し単位よりなるヒドロキシリ含有ポリマーの後の保護によって得ることができる。保護は、好ましくは適當な、通常酸性の触媒の存在下実施される。上記適當な触媒の例は、酸性イオン交換樹脂、酸、例えばスルホン酸又はその塩、例えばピリジニウムトシレートである。

【0018】式I及びIIの構造繰り返し単位よりなるヒドロキシル含有ポリマーは、既知の方法によって、例えれば別のコモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、ステレン、スマロニトリル、無水マレイン酸又はマレインイミド及びそれらの誘導体と共に、又はそれなしに、対応するヒドロキシスチレン及びビニルシクロヘキサノール誘導体の共重合によって製造することができます。

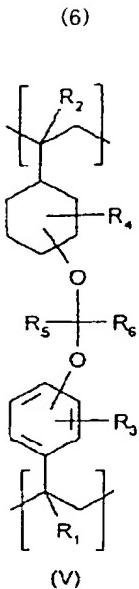
【0019】式I及びIIの構造繰り返し単位よりなるヒドロキシル含有ポリマーの好ましい製法は、ヒドロキシル含有ホモポリマー、対応ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ポリ(4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン)及びポリ(3-ヒドロキシスチレン)、又はフェノール性ビニルモノマー及び他のモノマー単位から形成されるコポリマー、例えば4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、スチレン、フマロントリル、無水マレイン酸又はマレインイミド及びそれらの誘導体の、J P-A 01/103604に記載されている、金属触媒部分水素添加である。

【0020】ビニルエーテル又はイソプロペニルエーテル化合物と式I及びIIの構造繰り返し単位よりなるヒドロキシル含有ポリマーの反応による式IIIの保護基の組み入れは、場合によってはかなりであり、式IV、V又はVI：

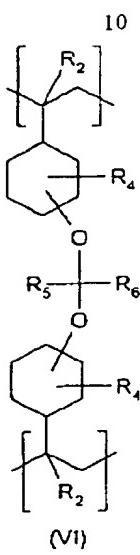
【化9】



(IV).



(V)



{M1}

(式中 $R_1 \sim R_6$ は、上に定義されあ通りである) の構造単位を通してのポリマー鎖の部分橋かけに帰することができる分子量の増大を伴う。

【0021】上に示される橋かけ構造物は、例えば¹³C NMRスペクトル法によって検出することができる。「部分橋かけ」なる用語は、この説明との関係で0.001～0.5、好ましくは0.002～0.25そして特に0.01～0.15の程度をいい、この関係で橋かけの程度は、構造単位(IV)+(V)+(VI)の数に対する保護基及びヒドロキシル含有構造単位の全数(換言すればI、II、IV、V及びVIのすべての構造単位の合計)の比を示す。

【0022】始めに示した通り、本発明によるポリマーは、エレクトロニクスのためのポジレジスト（電気めっきレジスト、エッチレジスト及びソルダーレジスト）中、ケミカルミリング中、印刷プレート、例えばオフセット印刷プレート又は網目スクリーン印刷プレートの生産中、並びに印刷回路中、及び特に、集積回路の生産のためのマイクロエレクトロニクス中用いられる。

【0023】本発明はこのように成分(A)及び(B)の全量を基にして、

(A) 本発明によるポリマー 80.0~99.9重量%、好ましくは90~99.8重量%及び
 (B) 化学作用放射線に暴露すると酸を生成する物質 0.1~20.0重量%、好ましくは0.2~10重量%
 上記の放電線感性物にも開いて

【0024】成分(A)のポリマーは、酸触媒の結果排除されるアセタール又はケタール保護基を含有するので、アルカリ性水溶液中混合物の溶解度は増大する。橋かけ構造物IV、V及びVIの存在は、同様に酸の作用によって開裂され、露光及び非露光区域の間に特に高い溶解度差、したがって極めて高いレベルのコントラストをもたらす。驚くべきことに、本発明のレジスト組成物は、バインダーポリマーの高い分子量にもかかわらず極めて高い解像を示す。

【0025】更に、これらの混合物は、特に良好な処理安定性、非露光区域において層の厚さの損失があまりないことにより、又得られるレリーフ構造物の高い熱寸法安定性によって優れている。化学作用放射線の暴露すると酸を生成又は放つ放射線感受性成分(B)は、多数の既知の化合物のいずれかであることができる。これらは、例えば、ジアゾ型処理中使用されるジアソニウム塩、既知のポジ型コピイ用組成物中使用されるo-キノンジアジド、又は照射するとハロゲン化水素酸を包含する。この型の化合物は、例えば、U.S.-A. 3,515,552、3,536,489又は3,779,778及びD.E.-A. 2718259、2243621又は2610842に記載されている。

【0026】本発明による適当な放射線感受性成分

(B) は、特にヨードニウム及びスルホニウム塩よりなる群からの陽イオン系フォトイニシエーターである。上記の化合物は、例えば、“UV-Curing, Science and Technology”（編者：S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Connecticut, USA）に記載されている。放射線感受性化合物としてスルホキソニウム塩を使用することも可能である。上記の塩は、例えば、E P - B 35, 969 及び E P - A 44, 274 又は 54, 504 に記載されている。深部UV領域中吸収する脂肪族スルホキソニウム塩を特記するべきである。

【0027】例えば、U.S.-A. 5,118,582、U.S.-A. 5,189,402及びT. Unoら、*Polym. Eng. Sci.* 32, 1511 (1992) に記載されているスルホン酸を用いることも可能である。他のスルホン酸エステル、例えばE.P.-A. 502,677に記載されているN-ースルホニルオキシミド及びU.S.-A. 5,135,838に記載されているニトロベンジルスルホネートも適当である。使用することができる他のスルホニル化合物は、例えば、D.E.-A. 4225422及び*Polym. Eng. Sci.* 32, 1476 (1992) に記載されている

【0028】短波長UV線又は電子ビームによる照射の場合には、ジスルホン化合物、例えばフェニルクミルジスルホン及びフェニル4-アニシルジスルホンが特に好ましく、これらはDE 38 04 316に記載されている。更に適当なものは、特に、例えばEP-A 241, 423及びEP-A 571, 330に記載されているイミノスルホネートに広がる。

【0029】化学作用光で照射するとスルホン酸を遊離する化合物を用いることも可能である。上記化合物は、それ自体知られ、GB-A 21 20 263、EP-A 84, 515、37, 152又は58, 643、並びにUS-A 4, 258, 121又は4, 371, 605に記載されている。照射するとカルボン酸を遊離する化合物も同様に使用することができる。上記化合物は、例えば、EP-A 552, 548に記載されている。

【0030】用いられる放射線感受性酸排除成分(B)が塩である場合には、それらは好ましくは有機溶剤に可溶である。特に好ましくは、これらの塩は、錯塩、例えばテトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ磷酸、トリフルオロメタンスルホン錯塩、ヘキサフルオロ硫酸又はヘキサフルオロアンチモン酸との生成物である。好ましいものは、成分(A)及び(B)のみならず成分(C)として有機溶剤も含む放射線感受性組成物に広がる。

【0031】成分(C)のための有機溶剤及びその濃度の選択は、レジスト处方物の組成の種類に、又被覆法による。溶剤は、不活性であるべきである、即ち成分(A)及び(B)との化学反応を受けるべきでなく、又被覆の後乾燥すると再び除去されるべきである。適当な溶剤の例は、ケトン、エーテル、エステル及び芳香族化合物、並びにその所望の混合物である。これらの例は、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペントナノン、シクロヘキサン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール；アセテート、例えばブチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ブチルグリコール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、例えばエチルセロソルブ、エチレングリコールモノブチルエーテル及びメチルセロソルブ；アルキレングリコールアルキルエーテルエステル、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブロビレングリコールエチルエーテルアセテート及びメトキシプロピルアセテート；並びにエチルアセテート、n-ブチルアセテート及びエチル3-エトキシプロピオネート、又メトキシメチルプロピオネート、エチルラクテート、トルエン及びキシレンである。好ましい有機溶剤は、エチルラクテート、エトキシエチルプロピオネート及び、特に、メトキシプロピルアセテートである。

【0032】同様に、外に成分(D)として成分(A)

及び(B)の全量を基にして、0.01~40重量%の慣用の添加剤を含む組成物も好ましい。

【0033】これらの慣用の添加剤は、例えば、次の物質である：成分(A)及び(B)の全量を基にして、約0.1~2重量%の量の顔料又は色素、例えばMikrolith Blau 4G, Orasolblau GN 及びIrgalithgrun；成分(A)及び(B)の全量を基にして、約5~15重量%の量の有機及び無機充填剤、例えばタルク、石英(SiO₂)、硫酸バリウム(BaSO₄)、酸化アルミニウム及び炭酸カルシウム(それを用いて皮膜の熱抵抗性、接着性または引っ搔き抵抗性のような性質を強化することが可能である)；成分(A)及び(B)の全量を基にして、0.01~10重量%の全量の弱酸性添加剤(ペイント添加剤)、例えば泡消し剤(例えばB y k 80)、接着促進剤(例えばベンゾトリアゾール)、殺かび剤及びチキントロピー剤又はエチレンオキシド及び(又は)プロピレンオキシド単位を含有するヒドロキシ末端ポリグリコールエーテル、例えば、Tetronic 701, 901, 908P 及び1501(BASFの製品)；組成物のぬれ性を改善するため、得られるフィルム上ストリーキングを防止するため、照射された区域の現像性を改善するため等の表面活性剤。これらの表面活性剤は、非イオン系表面活性剤、例えばポリエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノルフレノールエーテル、ポリオキシエチレングリコールジラウレート及びポリオキシエチレングリコールジステアレート；フッ素化表面活性剤、例えばF Top

- EF 301, EF 303及びEF 352(Shin Akita Kasei K. K. の製品)、Megafac F 171 及びF173(Dainippon Ink & Chemicalsの製品)、Fluorad FC 430 及びFC 431(Sumitomo 3M Limitedの製品)、Asahi Guard Chemicals, Fluorad FC 430 及びFC431(Sumitomo 3M Limitedの製品)、Asahi Guard AG 710, Surflon S-382, Surflon SC 101, SC 102, SC 103, SC 104, SC 105 及びSC 106(Asahi Glass Co., Ltd.)を包含する。又例えば、オルガノシロキサンポリマー KP 341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.の製品)及びPolyflow No. 75及びNo. 95(KyoeishaYushikagakuKogyo K. K.の製品)も使用され、これはアクリル酸又はメタクリル酸ポリマーである。使用される表面活性剤の量は、成分(A)及び(B)の全量を基にして、約0.01~0.1重量%である；成分(A)及び(B)の全量を基にして、通常0.01~1重量%の濃度の、高塩基性添加剤、例えば芳香族及び脂肪族アミン、アンモニウム塩及びN-含有複素環式化合物；上記塩基性添加剤の例は2-メチルイミダゾール；トリイソプロピルアミン、4-ジメチルアミノピリジン及び4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである。

【0034】成分(D)として脂肪族又は芳香族アミンを使用することが好ましい。本発明によるレジスト処方物は、例えば、搅拌下室温において成分(A)、(B)及び、使用する場合には、(C)及び(D)を混合して均質な溶液を得ることによって製造される。

【0035】レジスト処方物は、既知の被覆法、例えば浸漬、ナイフコート、ブラッシング、噴霧、特に静電気噴霧及びリバースロールコート、そして特にスピンドルによって室温において基材に均一に施用される。施用割合(層の厚さ)及び基材の型(層の支持体)は、所要の施用の区域によって決まる。層の厚さの範囲は、一般に0.1~10μmを超える値、好ましくは0.2~2.0μmの値をカバーする。

【0036】マイクロエレクトロニクスにおいては基材は、例えば、表面酸化シリコンウェファーである。被覆の後、溶剤は一般に、例えば70~130°Cの温度において、乾燥によって除去される。

【0037】レジストフィルムは、乾燥後、化学作用放射線に対して高い感受性及び基材に対して極めて良好な接着を有するフォトレジストである。更に、深部UV領域中でさえ、特に250μmにおいて高い透明性を有し、良好な熱安定性を有する。レリーフ構造物を得るために、新規な組成物で被覆された基材を像様露光にかける。「像様露光」なる用語は、予め定められたパターンを有するフォトマスク、例えばトランスパレンシーを通しての露光、並びにレーザービーム(例えばコンピューターの管理下被覆された面上動き、このようにして像を発生する)を用いる露光、コンピューター管理電子ビームを用いる照射及び対応するマスクを通してX線又はUV放射線への露光をカバーする。

【0038】一般に、露光は、約190~1000nm、特に190~300nm、そして殊に245~250nmの波長を有するUV及び(又は)VIS放射線を使用して実施される。照射は、原則としてすべての既知の放射線源、例えば高圧水銀ランプ又はUV/VISレーザー、そして特に、エクシマーレーザー(248nmの波長を有するKrFエクシマーレーザ光)を使用して実施することができる。放射線源は、X線(例えばシンクロトロン放射線)又は、なかんずく、荷電粒子のビーム(例えば電子ビーム)であることもできる。処理パラメター、例えば照射期間及び放射線感受性層からの放射線源の距離は、一般に放射線感受性組成物の種類に、又皮膜の所望特性によって決まり、いくつかのルーチンの実験を使用して当業者が決定することができる。

【0039】像様露光の後、ウェファーは、所望の場合には50~150°Cにおいて数秒~数分間加熱される(露光後ペーク)。次にフォトレジストの露光区域は、現像剤中溶解によって除去される。特定の現像剤の選択は、フォトレジストの型、特に使用されるバインダー又は生成する光分解生成物の種類によって決まる。現像剤

は、所望の場合には、湿潤剤及び有機溶剤又はそれらの混合物が添加されている塩基の水溶液よりなることができる。

【0040】本発明による組成物は、好ましくはポジレジストである。したがって本発明は、更に

(I) 成分(A)及び(B)の全量を基にして、

(A) 本発明によるポリマー80.0~99.9重量%及び(B) 化学作用放射線の作用下酸を生成する物質0.1~20.0重量%よりなる放射線感受性組成物で基材を被覆加工し、

(II) 被覆された基材をあらかじめ定められたパターンで化学作用放射線に露光し、そして

(III) 現像剤で露光された基材を現像してポジ型レジストを得ることによるポジ画像の製法に関する。

【0041】特に好ましい現像剤は、o-キノンジアジド/ノボラックレジスト皮膜の現像にも用いられるアルカリ性水溶液である。これらは、例えば、アルカリ金属珪酸塩、磷酸塩、水酸化物及び炭酸塩の水溶液であるが、特に水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム溶液である。所望の場合には、これらの溶液に少量の湿潤剤及び(又は)有機溶剤が添加されている。現像液に添加することができる典型的な有機溶剤は、例えば、シクロヘキサン、2-エトキシエタノール、アセトン、イソプロパノール、エタノール、及びこれらの溶剤の2つ又はそれ以上の混合物である。

【0042】現像剤は、好ましくは、像様露光にかけられた被覆されている基材を現像液中に浸漬することによって、現像液上噴霧することによって、又は被覆されている基材(像様露光にかけられた)に現像剤を繰り返し施用し、スピニングによって現像剤を除去することによって施用される。

【0043】本発明は更に、印刷プレート、印刷回路又は集積回路を得るためのポジ型レジストとして本発明による組成物の使用、並びに本発明による組成物を使用して得られた印刷プレート、印刷回路又は集積回路に関する。

【0044】

【実施例】下の実施例は、本発明を例示するが、それを実施例に限定しない。別に明示しないかぎり、部及び百分率はすべて重量により、温度は摂氏の度である。

【0045】合成例1：保護基含量58%及びヒドロキシル基含量42%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン/4-ビニルシクロヘキサン]及び第三級ブチルビニルエーテルから製造されたポリマー。

テトラヒドロフラン460ml中部分水素添加ポリ-4-ヒドロキシスチレン(Maruka Lyncur(登録商標)PHM-C, M_w=4500, M_w/M_n=2、シクロ脂肪族構造単位約10モル%)48.0g及び触媒量の4-トルエンスルホン酸の溶液に10°Cにおいてテトラヒドロフラン8

0ml中第三級ブチルビニルエーテル20.0gをゆっくり1滴ずつ添加する。その後反応混合物を室温において5時間攪拌する。次に反応溶液を水／エタノール混合物中に導入することによってポリマーを析出させる。次の特性を有する非線形ポリマー57.3gが得られる：

熱重量分析(10°C/分)：

差△(320°C未満の領域において：185°Cにおいて開始、217°Cにおいてピーク)：

△=25.9重量%、保護基含量42%を得る(保護基含量は、式IIIの保護基によって、又式IV、V及びVIの架橋メンバーによって置換されている出発ポリマーのヒドロキシル基の百分率)；示差走査熱量測定DSC(10°C/分)：

T_e=113°C

GPC(ポリスチレンキャリブレーション)：M_w=4000、M_w/M_n=12

【0046】合成例2：保護基含量20%及びヒドロキシル基含量80%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン/4-ビニルシクロヘキサノール]及び第三級ブチルビニルエーテルから製造されたポリマー。

1,4-ジオキサン230ml中部分水素添加ポリ-4-ヒドロキシスチレン(Maruka Lynchur(登録商標)PHM-C, M_w=4500、M_w/M_n=2)24.0gの溶液及び第三級ブチルビニルエーテル15.0gに1,4-ジオキサン40ml中触媒量の4-トルエンスルホン酸をゆっくり1滴ずつ添加する。その後反応混合物を室温において6時間攪拌する。次に反応溶液を水／イソプロパノール混合物中に導入することによってポリマーを析出させる。

ポリマーを濾別し、水／イソプロパノール混合物で洗い、次に一定重量になるまで減圧下乾燥する。次の特性を有する非線形ポリマー27.5gが得られる：

¹³C NMR：20%保護基含量

TGA(10°C/分)：△=14.8重量%(280°C未満の領域において：155°Cにおいて開始、198°Cにおいてピーク)：

GPC(ポリスチレンキャリブレーション)：M_w=12900、M_w/M_n=19

【0047】合成例3：保護基含量24%及びヒドロキシル基含量76%を有する、ポリ-4-ヒドロキシスチレン及び第三級ブチルビニルエーテルから製造されたポリマー。

テトラヒドロフラン80ml中ポリ-4-ヒドロキシスチレン(M_w=8000、M_w/M_n=6)15.0gの溶液及び第三級ブチルビニルエーテル3.1gにテトラヒドロフラン20ml中触媒量の4-トルエンスルホン酸をゆっくり1滴ずつ添加する。その後反応混合物を室温において1時間攪拌する。次に反応溶液を水中に導入することによってポリマーを析出させる。ポリマーを濾別し、水／イソプロパノール混合物で洗い、次に一定重量になるまで減圧下乾燥する。次の特性を有する非線形ポ

リマー17.8gが得られる：

TGA(10°C/分)：△=9.3重量%(320°C未満の領域において：165°Cにおいて開始、190°Cにおいてピーク)、保護基含量24%を得る；

DSC(10°C/分)：T_g=133°C

GPC(ポリスチレンキャリブレーション)：M_w=3100、M_w/M_n=8

【0048】合成例4：保護基含量27%及びヒドロキシル基含量73%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン/4-ビニルシクロヘキサノール]及びエチルビニルエーテルから製造されたポリマー。

1,4-ジオキサン120ml中部分水素添加ポリ-4-ヒドロキシスチレン(Maruka Lynchur(登録商標)PHM-C, M_w=4500、M_w/M_n=2)20.0g及び触媒量の4-トルエンスルホン酸の溶液に10°Cにおいてエチルビニルエーテル8.6gをゆっくり1滴ずつ添加する。その後反応混合物を室温において3時間攪拌する。次に反応溶液を水／イソプロパノール混合物中に導入することによってポリマーを析出させる。ポリマーを濾別し、水／イソプロパノール混合物で洗い、次に一定重量になるまで減圧下乾燥する。次の特性を有する非線形ポリマー19.5gが得られる：

TGA(10°C/分)：△=13.9重量%(310°C未満の領域において：214°Cにおいて開始、260°Cにおいてピーク)、保護基含量27%を得る；

DSC(10°C/分)：211°Cと270°Cとの間で吸熱；

T_e=117°C

GPC(ポリスチレンキャリブレーション)：M_w=15000、M_w/M_n=3

【0049】合成例5：保護基含量57%及びヒドロキシル基含量43%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン/4-ビニルシクロヘキサノール]及びシクロヘキシリビニルエーテルから製造されたポリマー。

1,4-ジオキサン120ml中部分水素添加ポリ-4-ヒドロキシスチレン(Maruka Lynchur(登録商標)PHM-C, M_w=4500、M_w/M_n=2)20.0g及び触媒量の4-トルエンスルホン酸の溶液に10°Cにおいてシクロヘキシリビニルエーテル25.20gをゆっくり1滴ずつ添加する。その後反応混合物を室温において5時間攪拌する。次に反応溶液を水／エタノール混合物中に導入することによってポリマーを析出させる。ポリマーを濾別し、ジオキサン20mlに溶解し、ふたたび水／エタノール混合物中析出させる。その後このようにして精製されたポリマーを一定重量になるまで減圧下乾燥する。次の特性を有する非線形ポリマー26gが得られる：

¹³C NMR：57%保護基含量

TGA(10°C/分)：△=34.3重量%(320°C未満の領域において：205°Cにおいて開始、217°Cにおいてピーク)：

GPC (ポリスチレンキャリブレーション) : $M_w = 1600$, $M_w/M_n = 3$

【0050】合成例6：保護基含量4.4%及びヒドロキシル基含量5.6%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン/4-ビニルシクロヘキサノール]及びエチル1-プロペニルエーテルから製造されたポリマー。

テトラヒドロフラン27.0ml中部分水素添加ポリ-4-ヒドロキシスチレン (Maruka Lyncur(登録商標)PHM-C) 24.0g、エチル1-プロペニルエーテル12.9g及び触媒量の4-トルエンスルホン酸の溶液を室温において24時間攪拌する。次に反応溶液を水中に導入することによってポリマーを析出させる。ポリマーを濾別し、水洗する。乾燥後、次の特性を有する無色粉末21.8gが得られる：

^{13}C NMR: 4.4%保護基含量

TGA (10°C/分) : $\Delta = 20.2$ 重量% (280°C未満の領域において；223°Cにおいて開始、261°Cにおいてピーク) :

GPC (ポリスチレンキャリブレーション) : $M_w = 1100$, $M_w/M_n = 6$

【0051】合成例7：保護基含量2.1%及びヒドロキシル基含量7.9%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン]及び第三級ブチルビニルエーテルから製造されたポリマー。

テトラヒドロフラン9.5ml中ポリ-4-ヒドロキシスチレン22.5g、第三級ブチルビニルエーテル9.3gおよび触媒量の4-トルエンスルホン酸の溶液を室温において60時間攪拌する。次に反応溶液を水中に導入することによってポリマーを析出させる。生成物を濾別し、水洗する。乾燥後、次の特性を有する無色粉末20.4gが得られる：

^{13}C NMR: 2.1%保護基含量

TGA (10°C/分) : $\Delta = 16.9$ 重量% (290°C未満の領域において；123°Cにおいて開始、182°Cにおいてピーク) :

GPC (ポリスチレンキャリブレーション) : $M_w = 149000$, $M_w/M_n = 55$

【0052】合成例8：保護基含量2.8%及びヒドロキシル基含量7.2%を有する、ポリ[4-ヒドロキシスチレン/4-ビニルシクロヘキサノール]及び第三級ブチルビニルエーテルから製造されたポリマー。

1,4-ジオキサン50.0ml中部分水素添加ポリ-4-ヒドロキシスチレン (Maruka Lyncur(登録商標)PHM-C) 48g及び第三級ブチルビニルエーテル35.0gの溶液に1,4-ジオキサン3.0ml中触媒量のHClを10°Cにおいてゆっくり1滴ずつ添加する。その後反応混合物を室温において5時間攪拌する。次に反応溶液を水中に導入することによってポリマーを析出させる。生成物を濾過し、水で洗う。乾燥後、次の特性を有する無色粉末52.9gが得られる：

^{13}C NMR: 2.8%保護基含量

TGA (10°C/分) : $\Delta = 22.3$ 重量% (280°C未満の領域において；155°Cにおいて開始、198°Cにおいてピーク) :

GPC (ポリスチレンキャリブレーション) : $M_w = 4300$, $M_w/M_n = 9$

DSC (10°C/分) : $T_g = 125^\circ\text{C}$

【0053】施用例1

合成例1からのポリマー96.8重量部、フェニルクミルジスルホン1重量部及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2重量部を1-メトキシ-2-プロピルアセテートに溶解する (フォトレジスト溶液1、固形分22%)。その後孔径9.2μmを有するフィルターを通して溶液を濾過し、そしてホットプレート上120°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.83μmを有するフィルムが得られるように、3つのシリコンウェファー上にスピンドル加工する。

ウェファー1 (予備乾燥後GPC分析) : $M_w = 38000$, $M_w/M_n = 16$

20 ウェファー2 (予備乾燥後GPC分析そして200mJ/cm²のブロードバンド深部UV露光) : $M_w = 10300$, $M_w/M_n = 2.3$

ウェファー3 (予備乾燥後GPC分析、200mJ/cm²のブロードバンド深部UV露光そしてホットプレート上110°Cにおいて60秒間完了まで乾燥) : $M_w = 6500$, $M_w/M_n = 1.3$ (出発物質の分子量: $M_w = 4400$, $M_w/M_n = 2.1$)

【0054】施用例2

施用例1に類似の操作において、フォトレジスト溶液1を、ホットプレート上120°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.83μmを有するフィルムが得られるように、シリコンウェファー上にスピンドルコートする。

露光 (構造化) は、2mJ/cm²の段階で解像試験マスクを通して5:1プロジェクション露光ユニット (Canon FPA 4500, NA 0.37, 248nmのKrFエクシマーレーザー放射線) を用いて実施される。次にホットプレート上110°Cにおいて60秒間でウェファーの乾燥を完了し、次にウェファーを市販0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム溶液中60秒間現像する。75mJ/cm²の露光量において、正確に再現された垂直の形状 (vertical profilas) を有するポジのサブセミミクロ構造物が得られる。0.35μmの線が解像される。

【0055】施用例3

合成例2からのポリマー96.8重量部、フェニルクミルジスルホン1重量部及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2重量部を1-メトキシ-2-プロピルアセテートに溶解する (フォトレジスト溶液2、固形分22%)。その後孔径0.2μmを有するフィルターを通して溶液を濾過し、そしてホットプレート上120°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.82μmを

有するフィルムが得られるように、シリコンウェファー上にスピニコートする。露光は、 1mJ/cm^2 の段階でK r Fエクシマーレーザー放射線(248nm)により4:1プロジェクション露光ユニット(GCA XLSステッパー、NA 0.53)を用いて実施される。次にホットプレート上120°Cにおいて60秒間でウェファーの乾燥を完了し、次にウェファーを市販0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム溶液中60秒間現像する。 36mJ/cm^2 の露光量において、正確に再現された垂直の形状を有するポジのサブセミクロノン構造物が得られる。

$0.25\mu\text{m l/s}$ の構造物が解像される。

【0056】施用例4

合成例3からのポリマー96.8重量部、フェニルクミルジスルホン1重量部及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2重量部を1-メトキシ-2-プロピルアセテートに溶解する(フォトレジスト溶液3、固形分2.2%)。その後孔径0.2μmを有するフィルターを通して溶液を濾過し、そしてホットプレート上120°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.83μmを有するフィルムが得られるように、シリコンウェファー上にスピニコートする。露光は、 2mJ/cm^2 の段階でK r Fエクシマーレーザー放射線(248nm)により5:1プロジェクション露光ユニット(Canon FPA 4500、NA 0.37)を用いて実施される。次にホットプレート上100°Cにおいて60秒間でウェファーの乾燥を完了し、次にウェファーを市販0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム溶液中60秒間現像する。 60mJ/cm^2 の露光量において、正確に再現された垂直の形状を有するポジのサブセミクロノン構造物が得られる。

$0.30\mu\text{m l/s}$ の構造物が解像される。

【0057】施用例5

合成例4からのポリマー96.8重量部、フェニルクミルジスルホン3重量部及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2重量部を1-メトキシ-2-プロピルアセテートに溶解する(フォトレジスト溶液4、固形分2.2%)。その後孔径0.2μmを有するフィルターを通して溶液を濾過し、そしてホットプレート上130°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.82μmを有するフィルムが得られるように、シリコンウェファー上にスピニコートする。露光は、 2mJ/cm^2 の段階でK r Fエクシマーレーザー放射線(248nm)により5:1プロジェクション露光ユニット(Canon FPA 4500、NA 0.37)を用いて実施される。次にホットプレート上130°Cにおいて60秒間でウェファーの乾燥を完了し、次にウェファーを市販0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム溶液中60秒間現像する。 36mJ/cm^2 の露光量において、正確に再現された垂直の形状を有するポジのサブセミクロノン構造物が得られる。

$0.30\mu\text{m l/s}$ の構造物が解像される。

【0058】施用例6

合成例5からのポリマー96.8重量部、フェニルクミルジスルホン1重量部及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2重量部を1-メトキシ-2-プロピルアセテートに溶解する(フォトレジスト溶液5、固形分2.2%)。その後孔径0.2μmを有するフィルターを通して溶液を濾過し、そしてホットプレート上120°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.8μmを有するフィルムが得られるように、シリコンウェファー上にスピニコートする。露光は、 2mJ/cm^2 の段階でK r Fエクシマーレーザー放射線(248nm)により5:1プロジェクション露光ユニット(Canon FPA 4500、NA 0.37)を用いて実施される。次にホットプレート上100°Cにおいて60秒間でウェファーの乾燥を完了し、次にウェファーを市販0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム溶液中60秒間現像する。 40mJ/cm^2 の露光量において正確に再現された垂直の形状を有するポジのサブセミクロノン構造物が得られる。

【0059】施用例7

合成例8からのポリマー96.85重量部、2-ニトロ-6-(トリフルオロメチル)ベンジル4-メトキシベンゼンズルホネート3重量部及び2,4,5-トリフェニルイミダゾール0.15重量部を1-メトキシ-2-プロピルアセテート354部に溶解する。孔径0.2μmを有するフィルターを通して溶液を濾過し、そしてホットプレート上120°Cにおいて60秒間予備乾燥して後、厚さ0.82μmを有するフィルムが得られるよう

に、シリコンウェファー上にスピニコートする。露光は、 3mJ/cm^2 の段階で暗視野マスクを通してK r Fエクシマーレーザー放射線(248nm)により5:1プロジェクション露光ユニット(Canon FPA 4500、NA 0.37)を用いて実施される。次にホットプレート上120°Cにおいて60秒間でウェファーの乾燥を完了し、次にウェファーを市販0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム溶液中60秒間現像する。 25mJ/cm^2 の露光量において、正確に再現された垂直の $0.35\mu\text{m l/s}$ の構造物が得られる。

【0060】本発明は、その特定の実施大要を参照して上で説明したが、その中に開示された概念から逸脱することなしにおおくの変化、修飾及び変動を行うことができるることは明らかである。したがって、特許請求の範囲の精神及び広い範囲にはいる上記の変化、修飾及び変動はすべて包含することが意図される。明細書中に引用される特許出願、特許その他の刊行物はすべて参照によって全体が本明細書に加入されるものとする。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/033		G 0 3 F	7/033
	7/039	5 0 1		7/039 5 0 1
H 0 1 L	21/027		H 0 5 K	3/00 F
H 0 5 K	3/00			3/06 H
	3/06		H 0 1 L	21/30 5 0 2 R
(72) 発明者	ノルベルト・ムエンツエル ドイツ連邦共和国79423ヘルタースハイム。 イム・クラウゼンフェルト3		(72) 発明者	パスクアーレ・アルフレド・ファルチーニ ヨ スイス国4052バール、ファルンスブルガ シユトラーセ7
(72) 発明者	カールーローレンツ・メルテスドルフ ドイツ連邦共和国79189パートクローツイ ンゲン、ファルケンシュタイナーシュトラ ーセ17		(72) 発明者	ハインツ・ホルツヴアルト ドイツ連邦共和国79189パートクローツイ ンゲン、セントラジールヴエーク2
			(72) 発明者	オットマル・ローデ ドイツ連邦共和国79591アイメルディング ン、ジルヒヤーヴエーク9
			(72) 発明者	ハンス-ヨルク・キルナー スイス国4133プラテルン、ヴァルテンベル クシユトラーセ35